

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-080978

(43)Date of publication of application : 27.03.2001

(51)Int.Cl.

C04B 41/80

C04B 35/584

C04B 41/85

(21)Application number : 11-254740

(71)Applicant : NGK SPARK PLUG CO LTD

(22)Date of filing : 08.09.1999

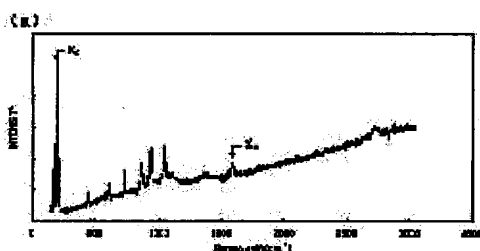
(72)Inventor : SEKIGUCHI YUTAKA

TAKAGI YASUHIRO

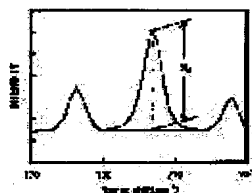
URASHIMA KAZUHIRO

IIO SATOSHI

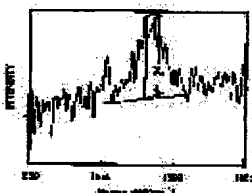
(54) SILICON NITRIDE SINTERED MEMBER, PRODUCTION OF THE SAME AND CERAMIC BALL



(a)



(b)



(c)

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silicon nitride sintered member which has a characteristic that defects or foreign matters different in color tone are easily discriminated and which can be examined in high precision.

SOLUTION: In Raman spectroscopic analysis of the surface of a member, when the intensity of a peak present at $206 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ (the peak is estimated to be assigned to β -silicon nitride, hereinafter it is represented as β -silicon nitride-peak) is defined as X1 and, when the intensity of a peak present at $1,584 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ (the peak is estimated to be assigned to graphite; hereinafter it is represented as a

graphite-peak) is defined as X2, the peak ratio of X2/X1 is controlled to be 0.001 to 0.5. In the case when the existing state of carbon at the surface layer part of the member is controlled so that the ratio of the graphite-peak to the β -silicon nitride-peak is in a specified range mentioned above in the Raman spectroscopic analysis, the background color becomes close to an intermediate color between colors of metal foreign matters and pores in a part where the metal foreign matters or the pores exist. Thereby, distinct contrast against both of the foreign matters and pores

different in color tone is formed, and the foreign matters and the pores can be easily discriminated and inspected by the polarization observation, or the like, using a stereoscopic microscope or a metallographic microscope.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-80978
(P2001-80978A)

(43)公開日 平成13年3月27日(2001.3.27)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 4 B 41/80		C 0 4 B 41/80	B 4 G 0 0 1
35/584		41/85	H
41/85		35/58	1 0 2 L

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平11-254740

(22)出願日 平成11年9月8日(1999.9.8)

(71)出願人 000004547

日本特殊陶業株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

(72)発明者 関口 豊

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日
本特殊陶業株式会社内

(72)発明者 ▲高▼木 保宏

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日
本特殊陶業株式会社内

(74)代理人 100095751

弁理士 菅原 正倫

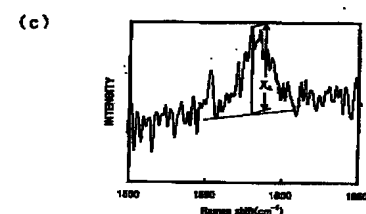
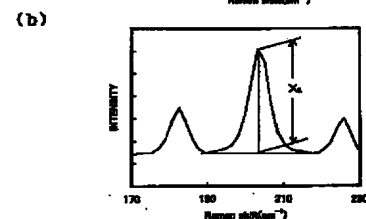
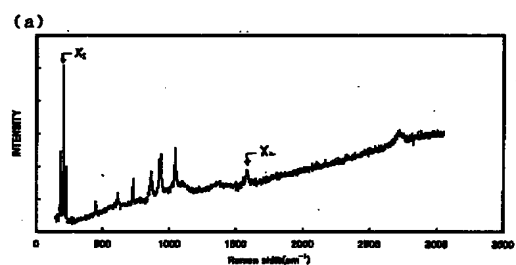
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 窒化珪素質焼結部材及びその製造方法、ならびにセラミックボール

(57)【要約】

【課題】 色調の異なる欠陥や異物の識別が容易であり、検査精度を高めることができる窒化珪素質焼結部材を提供する。

【解決手段】 部材表面のラマン分光分析を行ったときに、 $206 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピーク (β -窒化珪素に帰着されると推定される：以下、 β -窒化珪素系ピークという) の強度を X_1 、 $1584 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ (グラファイトに帰着されると推定される：以下、グラファイト系ピークという) に存在するピークの強度を X_2 として、 X_2/X_1 で表されるピーク比が $0.001 \sim 0.5$ となるように調整する。部材表層部の炭素存在状態を、ラマン分光分析における β -窒化珪素とグラファイトとのピーク強度比が、上記の特定の数値範囲となるように調整することで、金属異物やポア等が存在する部分において、背景色がそれらの中間色に近くなり、色調的に異なる異物及びポア等のいずれに対しても明確なコントラストを生じて、実体顕微鏡あるいは金属顕微鏡の偏向観察等により容易に判別検査することができるようになる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒化珪素を主成分に構成され、かつ部材表面のラマン分光分析を行ったときに、 $206 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピークの強度をX1、 $1584 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピークの強度をX2として、X2/X1で表されるピーク比が0.001～0.5であることを特徴とする窒化珪素質焼結部材。

【請求項2】 部材表面のラマン分光分析を行ったときに、多結晶グラファイトに対応したピークが観察される請求項1記載の窒化珪素質焼結部材。

【請求項3】 部材表層部に、内層部よりも炭素濃度の高い炭素濃化層が形成されている請求項1又は2に記載の窒化珪素質焼結部材。

【請求項4】 JIS Z 8721に規定された色の表示方法における明度をVSとしたときに、少なくとも表層部の外観において、前記明度VSが3.0～9.0となっている請求項1ないし3のいずれかに記載の窒化珪素質焼結部材。

【請求項5】 部材表面の外観において、明度VSが4.0～8.0となっている請求項1ないし4のいずれかに記載の窒化珪素質焼結部材。

【請求項6】 部材表面が鏡面研磨面とされている請求項1ないし5のいずれかに記載の窒化珪素質焼結部材。

【請求項7】 請求項1ないし6のいずれかに記載の窒化珪素質焼結部材として構成されたことを特徴とするセラミックボール。

【請求項8】 窒化珪素質焼結体の表面を炭素成分源物質にて覆い、その状態で加熱することにより前記炭素成分源物質の炭素成分を焼結体側に拡散させる浸炭熱処理工程を含むことを特徴とする窒化珪素質焼結部材の製造方法。

【請求項9】 前記窒化珪素質焼結部材の焼成工程は、一次焼成と、その一次焼成よりも高圧雰囲気にて行われる二次焼成との少なくとも2段階にて行われるものであり、前記一次焼成が終了後に焼結体の表面を炭素成分源物質により覆い、次いで前記浸炭熱処理を兼ねる二次焼成を行うようにした請求項8記載の窒化珪素質焼結部材の製造方法。

【請求項10】 一次焼成後の焼結体の相対密度を78～97%の範囲にて調整する請求項9記載の窒化珪素質焼結部材の製造方法。

【請求項11】 前記炭素成分源粉末の塗布量は、炭素単体重量換算にて、一次焼成後の焼結体の単位表面積あたりに $50 \sim 800 \text{ g/m}^2$ とする請求項9又は10に記載の窒化珪素質焼結部材の製造方法。

【請求項12】 前記二次焼成を、窒素を含む前記一次焼成よりも高圧の10～1000気圧の非酸性雰囲気にて、1600から1950℃で行う請求項9ないし11のいずれかに記載の窒化珪素質焼結部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、窒化珪素質焼結部材とそれを用いて構成されるセラミックボールに関する。

【0002】

【従来の技術】窒化珪素質セラミック部品は高強度で耐摩耗製に優れていることから、近年、工作機械やコンピュータのハードディスクのベアリングに採用されたり、あるいは高温耐食性を利用して半導体装置の駆動部など、高温かつ腐食性の特殊環境中で使用されるベアリングや摺動部品、あるいはタペットなどの自動車用摺動部品等に使用されている。

【0003】ところで、上記のようなセラミック部品においては精密な研磨加工が行われ、異物やボア等の素材欠陥あるいは研磨加工時のキズ、キレおよびカケ等の欠陥の有無を、その研磨加工後に検査している。この検査は、実体顕微鏡あるいは金属顕微鏡等を用いて行うこともあるが、最近は大量生産およびコストダウンに対応するため、自動外観検査機等で行うこともある。具体的には、研磨表面異物やボア等の欠陥部は、研磨表面を画像撮影し、背景部との色調あるいは濃淡のコントラストにより欠陥部を識別する形で行っている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、窒化珪素質焼結体の外観色調は、一般には白色あるいは明るい灰色などを呈することが多いが、例えばボアや欠け等の欠陥は同様に明るい色調で表れるため、欠陥と背景との間にコントラストがつきにくく、識別精度があまり確保できない問題があった。特に、自動外観検査では、背景と欠陥部との色差及び／又は明度差によるデータ処理により欠陥検査を行っているため、検査精度の低下に直結する。一方、特開平04-254471号公報あるいは特開平04-254473号公報には、炭素源を含有した成形体を焼成したり、あるいは多孔質体に炭素を含浸させることにより、焼結体を意図的に黒色あるいは濃い灰色に着色し、焼結体の色ムラを軽減する方法が開示されている。しかしながら、黒色あるいは濃い灰色の背景色の場合、比較的明るい色調で表れるボアや欠け等の欠陥は識別しやすくなるが、逆に黒あるいはそれに近い灰色で表れる異物、特に金属系の異物等の識別が困難になってしまう難点がある。

【0005】本発明の課題は、色調の異なる欠陥や異物の識別が容易であり、検査精度を高めることができる窒化珪素質焼結部材と、それを用いたセラミックボールとを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段及び作用・効果】上記の課題を解決するために、本発明の窒化珪素質焼結部材は、窒化珪素を主成分に構成され、かつ部材表面のラマン分光分析を行ったときに、 $206 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ に存在す

るピーク（ β -窒化珪素に帰着されると推定される：以下、 β 窒化珪素系ピークという）の強度を $X1$ 、 $1584 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ （グラファイトに帰着されると推定される：以下、グラファイト系ピークという）に存在するピークの強度を $X2$ として、 $X2/X1$ で表されるピーク比が $0.001 \sim 0.5$ であることを特徴とする。なお、本発明において、「主成分」（「主体」あるいは「主に」等も同義）とは、特に断りがない限り、着目している物質において含有率が 50 重量%以上であることを意味する。

【0007】窒化珪素質焼結部材の、研磨加工後の表面の金属異物やポア、キレ及び欠け等（これらを総称してポア等という）の欠陥を検査する際には、背景をなす母材と異物あるいはポア等の色差あるいは明度差により、これを識別することになる。具体的には、金属異物は実体顕微鏡あるいは金属顕微鏡の偏向観察等で黒色に近い色調にて観察され、また内部ポアおよびキレは白色に近い色調にて観察される。しかし、部材表層部の炭素存在状態を、ラマン分光分析における β -窒化珪素系ピークとグラファイト系ピークとの強度比が、上記の特定の数値範囲となるように調整することで、金属異物やポア等が存在する部分において、背景色がそれらの中間色に近くなり、色調的に異なる異物及びポア等のいずれに対しても明確なコントラストを生じて、実体顕微鏡あるいは金属顕微鏡の偏向観察等により容易に判別検査することができるようになるのである。

【0008】いずれにせよ、ラマン分光分析にて、 β -窒化珪素系ピークとグラファイト系ピークとが同時に観測され、しかもグラファイト系ピーク強度 $X2$ が、 β -窒化珪素系ピーク強度 $X1$ に対する比率で 0.5 程度となることは、炭素の含有量がごく微量であることを意味している。炭素が多量に存在する場合には、焼結体の色彩が黒色となり、自動外観検査等では欠陥検査が不可能となってしまうからである。そして、前記ピーク比 $X2/X1$ が 0.5 を越える程度に炭素の含有量が多くなると、焼結体の色彩が黒色に近くなり、前記した異物等の検出が困難になる。一方、 0.001 未満では、焼結体の色彩が白色に近くなり、前記したポア等の検出が困難になる。ここで、ピーク強度は、いずれもバックグラウンドレベルからのピーク高さとして測定するものとする。ピーク比 $X2/X1$ は、望ましくは 0.2 以下となっているのがよい。なお、炭素成分は、無定形炭素のほか、多結晶グラファイトの形で存在することもあるが、後者の場合は、ラマン分光分析法により検出されるピーク通常、 $1350 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1584 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ 及び $2710 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ の3カ所に現われる。この場合、最も強度の高いピークを $X2$ として採用するものとする。例えば、炭素濃化層中の炭素は、炭素濃化層の明度調整以外に、炭素濃化層の固体潤滑性能を高め、部材の耐摩耗性向上に寄与する場合がある。この効

果は、炭素が特に多結晶グラファイト状態で存在する場合に顕著となる。

【0009】例えば、焼結体の表層部に、上記のピーク比 $X2/X1$ の数値範囲を満たす炭素濃化層を形成する方法としては、焼結体の表面を炭素成分源物質にて覆い、その状態で加熱することにより炭素成分源物質の炭素成分を焼結体に拡散させる浸炭熱処理工程を行う方法を例示できる。この浸炭熱処理工程は、焼結が終了した後に別途行ってもよいが、焼結を2段階にて行う場合には、一次焼成が終了後に焼結体の表面を炭素成分源物質により覆い、次いで浸炭熱処理を兼ねる二次焼成を行うようことが、均一でむらがなく、かつ異物や欠陥の識別が容易な色調を得る上で望ましい。

【0010】ただし、表面のラマン分光分析を行ったときに、 $X2/X1$ で表される前記のピーク比が $0.001 \sim 0.5$ であることは、その表面を含む部分すなわち表層部が少なくとも、 $X2/X1$ で表されるピーク比が $0.001 \sim 0.5$ となる濃度の炭素を含有していることを意味する。このことは、焼結体内部の炭素濃度を何ら限定するものではなく、表層部よりも内部の炭素濃度が低くなる構成、表層部と内部の炭素濃度がほぼ同じとなる構成及び表層部よりも内部の炭素濃度が高くなる構成のいずれであってもよいのである。例えば、焼結体の硬度等を高める目的で最終的に得られるセラミック中の平均炭素濃度を高くすることが考えられるが、この場合セラミック内部の色調は当然に暗くなる。しかし、微量の酸素を導入する等により若干の酸化性を付与した雰囲気にて焼結を行えば、焼結体の表層部は逆に脱炭が進行して内部よりも炭素濃度が低くなり、結果として表層部の明度を内部よりも高める形にて、所期の明度にこれを調整する方法も可能である。

【0011】また、窒化珪素質焼結部材の、少なくとも表層部の外観明度をVS、同じく彩度をCSとしたときに、明度VSが $3.0 \sim 9.0$ とすることが望ましい。母材の明度が 3.0 未満すなわち濃い黒色では、金属異物は黒色に観察されることから、判別が困難となる。同様に、母材の明度が 9.0 よりも大きい場合には母材が白色に近くなり、ポア等は白色に観察されることから判別が困難となる。なお、上記の明度VSは、望ましくは $4.0 \sim 8.5$ 、より望ましくは $4.5 \sim 8.0$ であることが望ましい。また、窒化珪素質焼結部材の外観は、異物あるいはポア等とのコントラストをより明確にする観点において、前記JISに規定された彩度CSが 3.0 以下となっていること、望ましくは 2.0 以下、より望ましくは 1.0 以下となっているのがよい。

【0012】ここで、明度VS及び彩度CSの測定方法については、JIS-Z8722「色の測定方法」において、「4. 分光測色方法」の「4.3 反射物体の測定方法」に規定された方法を用いるものとする。なお、該4.3に規定された条件a～dは、被測定面の形状に応

じて最適のものを適宜選択する。例えば、後述するセラミックボールの研磨表面を測定面とする場合は、条件d（試料面の法線に対して光軸のなす角度が 10° を超えない1つの光線束で試料を照明し、あらゆる方向へ反射する光を集積して受光する）を採用することが望ましい。ただし、簡略な方法として、JIS-Z8721に準拠して作成された標準色票との目視比較により、明度及び彩度を知ることができる。

【0013】次に、本発明の窒化珪素質焼結部材は、窒化珪素を主体とするものであるが、その残余の成分としては焼結助剤成分があり、周期率表の3A、4A、5A、3B（例えばAl）及び4B（例えばSi）の各族の元素群及びMgから選ばれる少なくとも1種を、酸化物換算で1～10重量%含有させることができる。これらは焼結体中では主に酸化物状態にて存在する。焼結助剤成分が1重量%未満では緻密な焼結体が得にくくなり、10重量%を超えると強度や靱性あるいは耐熱性の不足を招くほか、摺動部品の場合には耐摩耗性の低下にもつながる。焼結助剤成分の含有量は、望ましくは2～8重量%とするのがよい。

【0014】なお、3A族の焼結助剤成分としては、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luが一般的に用いられる。これらの元素Rの含有量は、Ceのみ RO_2 、他は R_2O_3 型酸化物にて換算する。これらのうちでもY、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybの各重希土類元素の酸化物は、窒化珪素質焼結体の強度、靱性及び耐摩耗性を向上させる効果があるので好適に使用される。

【0015】また、窒化珪素質焼結部材の組織は、窒化珪素を主成分とする主相結晶粒子が、ガラス質及び／又は結晶質の結合相にて結合した形態のものとなる。なお、主相は、 α 化率が70体積%以上（望ましくは90体積%以上）の Si_3N_4 相を主体とするものであるのがよい。この場合、 Si_3N_4 相は、SiあるいはNの一部が、Alあるいは酸素で置換されたもの、さらには、相中にLi、Ca、Mg、Y等の金属原子が固溶したものであってもよい。例えば、つぎの一般式にて表されるサイアロンを例示することができる；

β -サイアロン： $Si_{3-x}Al_xO_zN_{8-x}$ （ $z=0\sim4$ 、 2 ）

α -サイアロン： $M_x(Si, Al)_{12}(O, N)_{16}$ （ $x=0\sim2$ ）

M：Li、Mg、Ca、Y、R（RはLa、Ceを除く希土類元素）。

【0016】また、前記した焼結助剤成分は、主に結合相を構成するが、一部が主相中に取り込まれることもありえる。なお、結合相中には、焼結助剤として意図的に添加した成分のほか、不可避不純物、例えば窒化珪素原料粉末に含有されている酸化珪素などが含有されること

がある。

【0017】なお、本発明の窒化珪素質焼結部材の代表的な適用分野は、ベアリングボール、例えば工作機械やコンピュータのハードディスクのベアリング、あるいは高温耐食性を利用して半導体装置の駆動部など、高温かつ腐食性の特殊環境中で使用されるベアリングのボール等として使用されるセラミックボールである。また、自動車用タペットなど、ベアリング以外の機械摺動部品にも適用が可能であるが、これらに限られるものではない。例えばベアリングボールに適用する場合、その外径は1～30mm程度である。また、ベアリングやタペットなどの摺動部品に適用する場合、その摺動面を含む部分が少なくとも本発明の窒化珪素質焼結部材として構成されるが、その摺動面は通常、鏡面研磨面とされることが多い。そして、その鏡面研磨面の外観明度ないし彩度が前記した範囲となっていることで、該鏡面研磨面における前記した欠陥あるいは異物の検査・識別を一層確実に行うことができるようになる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の窒化珪素質焼結部材の実施の形態を、その製造方法の一例をとともに説明する。まず、原料となる窒化珪素粉末は α 率が70%以上のものを使用することが望ましく、これに焼結助剤として、希土類元素、3A、4A、5A、3Bおよび4B族の元素群から選ばれる少なくとも1種を酸化物換算で1～10重量%、好ましくは2～8重量%の割合で混合する。なお、原料配合時においては、これらの元素の酸化物のほか、焼結により酸化物に転化しうる化合物、例えば炭酸塩や水酸化物等の形で配合してもよい。配合された原料粉末の成形は、金型プレス等の加圧成形法を利用して行うことができ、所望の形状を得ることができる。

【0019】例えば、ベアリングボール等のセラミックボールを製造する場合は、図8（a）に示すように、成形ダイ101のダイ孔102に挿入される上下のプレスパンチ103、103の各先端面に半球状の凹部103a、103aをそれぞれ形成し、両パンチ103、103間で粉末を圧縮することにより、球形のセラミック成形体104を得ることができる。

【0020】一方、上記ダイプレス法においては、半球状の凹部103a、103aの外周縁部にてプレスパンチ103、103からの加圧力が不足してセラミック成形体104の密度が不均一化し、例えば凹部103a、103aの合わせ位置付近で成形体に割れや欠け等の欠陥が発生する場合がある。この場合、図8（b）に示すように、プレスパンチ103、103のパンチ面外周縁部を平坦化し、当該領域のプレス圧を増加させる方法を採用することができる。ただし、この方法では、プレスパンチ103、103の平坦化部分103b、103bに対応して、成形体104には必然的に鏽状の不要部分

104が形成される。この不要部分104は、焼成前ないしは後に研磨等により除去する必要がある。

【0021】また、金型プレスのほか、冷間静水圧プレス(CIP)法を採用することも可能である。

【0022】金型成形法以外では、原料粉末を熱可塑性バインダーに分散させてスラリーとし、このスラリーをノズルから自由落下させて表面張力により球状とし、空气中で冷却・固化させる方法(例えば、特開昭63-229137号公報に開示されている)、あるいは、原料粉末とモノマー(あるいはプレポリマー)及び分散溶媒からなるスラリーを、該スラリー混和しない液体中に液滴として分散させ、その状態でモノマーあるいはプレポリマーを重合させることにより球状成形体を得る方法(例えば、特開平8-52712号公報に開示されている)等を例示することができる。

【0023】他方、さらに望ましい方法として、以下のようなものを例示できる。図1はその原料粉末調製工程に使用される装置の一実施例である。該装置において、熱風流通路1は縦に配置された熱風ダクト4を含んで形成され、その熱風ダクト4の間には、熱風の通過を許容し乾燥メディア2の通過は許容しない気体流通体、例えば網や穴空き板等の構成されたメディア保持部5が形成されている。そして、そのメディア保持部5上には、アルミナ、ジルコニア、及びそれらの混合セラミックのいずれかを主体とするセラミック球からなる乾燥メディア2が集積され、層状の乾燥メディア集積体3が形成されている。

【0024】他方、原料は、窒化珪素粉末と焼結助剤粉末との配合物に、水系溶媒を加えてボールミルやアトライターにより湿式混合(あるいは湿式混合・粉碎)して得られる泥漿の形で準備される。この場合、その一次粒子の大きさは、BET比表面積値が $5 \sim 13 \text{ m}^2/\text{g}$ となるように調整される。

【0025】図2に示すように、乾燥メディア集積体3に対し、熱風が熱風ダクト4内においてメディア保持部5の下側から乾燥メディア2を躍動させつつ上側に抜けるように流通される。他方、図1に示すように、泥漿6は泥漿タンク20からポンプPにより汲み上げられ、該乾燥メディア集積体3に対して上方から落下供給される。これにより、図3に示すように、泥漿が熱風により乾燥されて乾燥メディア2の表面に粉末凝集層PLの形で付着する。

【0026】そして、熱風の流通により、乾燥メディア2は躍動・落下を繰り返して相互に打撃を加え合い、さらにその打撃による擦れ合いにより、粉末凝集層PLは原料粉末粒子Pに粉碎される。この粉碎された原料粉末粒子Pは、孤立した一次粒子形態のものも含んでいるが、多くは一次粒子が凝集した二次粒子となっている。該原料粉末粒子Pは、一定以下の粒径のものが熱風とともに下流側に流れていく(図1)。他方、ある程度以上

に大きい解砕粒子は、熱風で飛ばされずに再び乾燥メディア集積体3に落下して、メディア間でさらに粉碎される。

【0027】こうして、熱風とともに下流側に流された原料粉末粒子Pは、サイクロンSを経て回収部21に原料粉末10として回収されている。回収される原料粉末10は、レーザー回折式粒度計にて測定された平均粒子径が $0.3 \sim 2 \mu\text{m}$ 、同じく90%粒子径が $0.7 \sim 3.5 \mu\text{m}$ 、さらにBET比表面積値が $5 \sim 13 \text{ m}^2/\text{g}$ のものとされる。

【0028】図1において、乾燥メディア2の直径は、熱風ダクト4の流通断面積に応じて適宜設定する。該直径が不足すると、メディア上に形成される粉末凝集層への打撃力が不足し、所期の範囲の粒子径の原料粉末が得られない場合がある。他方、直径が大きくなり過ぎると、熱風を流通しても乾燥メディア2の躍動が起これにくくなるので同様に打撃力が不足し、所期の範囲の粒子径の原料粉末が得られない場合がある。なお、乾燥メディア2は、なるべく大きさの揃ったものを使用することが、メディア間に適度な隙間を形成して、熱風流通時のメディアの運動を促進する上で望ましい。

【0029】また、乾燥メディア集積体3における乾燥メディア2の充填深さ t_1 は、熱風の流速に応じて、メディア2の流動が過不足なく生ずる範囲にて適宜設定される。充填深さ t_1 が大きくなり過ぎると、乾燥メディア2の流動が困難となり、打撃力が不足して所期の範囲の粒子径の原料粉末が得られない場合がある。また、充填深さ t_1 が小さくなり過ぎると、乾燥メディア2が少なすぎて打撃頻度が低下し、処理能率低下につながる。

【0030】次に、熱風の温度は、泥漿の乾燥が十分に進み、かつ粉末に熱変質等の不具合が生じない範囲にて適宜設定される。例えば泥漿の溶媒が水を主体とするものである場合、熱風温度が 100°C 未満になると、供給される泥漿の乾燥が十分進まず、得られる原料粉末の水分含有量が高くなり過ぎて凝集を起こしやすくなり、所期の粒子径の粉末が得られなくなる場合がある。

【0031】さらに、熱風の流速は、乾燥メディア3を回収部経飛ばさない範囲にて適宜設定する。流速が小さくなり過ぎると、乾燥メディア2の流動が困難となり、打撃力が不足して所期の範囲の粒子径の原料粉末が得られない場合がある。また、流速が大きくなり過ぎると、乾燥メディア2が高く舞い上がり過ぎて却って衝突頻度が低下し、処理能率の低下につながる。

【0032】こうして得られた原料粉末10は、図4(a)に示す転動造粒装置30により球状に成形される。転動造粒装置30は公知のものが使用でき、例えばやや平たい円筒状をなして上面側が開放した造粒容器32を有し、その底部下面中央に一端がほぼ直交形態で結合された回転軸32を介して図示しない回転駆動部により回転駆動されるようになっている。

【0033】そして、造粒容器32は一定の周速にて回転駆動され、そこに原料粉末が水分（例えばスプレー噴霧等による）とともに供給される。図4（b）に示すように、投入された原料粉末Pは、回転する造粒容器32内に形成される傾斜した粉末層の上を転がりながら球状に凝集して成形体Gとなる。転動造粒装置30の運転条件は、得られる成形体Gの径が5mm以下となり、相対密度が61%以上となるように調整される。具体的には、造粒容器32の回転速度は10～200rpmにて調整され、水分供給量は、最終的に得られる成形体中の含水率が10～20重量%となるように調整される。この成形体Gを後述の方法により焼成すれば、直径4.5mm以下の球状窒化珪素焼結体を得ることができる。

【0034】上記のようにして得られた成形体の焼成は、一次焼成および二次焼成の2段階焼成によって行うことができる。一次焼成は、窒素を含む1～10気圧以下の非酸化性雰囲気下にて1900℃以下で行い、一次焼成後の焼結体相対密度を78%以上、好ましくは90%以上となるように行うことが望ましい。一次焼成後の焼結体相対密度が78%未満では、二次焼成後にポア等の欠陥が多く残る傾向があるため、好ましくない。また、二次焼成は、窒素を含む10～1000気圧（一次焼成よりも高圧である）の非酸化性雰囲気にて、1600から1950℃で行うことができる。焼成の圧力が10気圧未満では、窒化珪素の分解が抑えられず、この圧力が1000気圧を超える圧力であっても何ら効果に変化はなく、また、コスト面でも不利である。また、焼成温度が1600℃未満では、ポア等の欠陥を消滅させることができず強度が低下する一方、この温度が1950℃を越える場合には、粒成長によって焼結体の強度が低下するため好ましくない。

【0035】焼結体の表層部への炭素濃化層の形成工程は、一次焼成が終了後に焼結体の表面を炭素成分源物質により覆い、次いで浸炭熱処理を兼ねる二次焼成を行う形で実施される。炭素成分源物質としては、黒鉛や無定形のカーボンブラック等の炭素単体粉末を採用できるが、このほかに、炭素を主体とする高分子材料粉末を使用してもよい。炭素成分源粉末を使用する場合は、これを単独で、あるいは窒化硼素（BN）粉末等の助剤粉末と複合させて有機溶媒を配合し、ペーストとする。なお、有機溶媒としては、例えばアルコール類、ケトン類あるいはハロゲン化炭化水素等を使用でき、特に、炭素原子数2～3の低分子溶媒、例えばエチルアルコール、プロピルアルコール、アセトンあるいはトリクロロエタンを用いることができる。

【0036】そして、このようなペーストを焼結体の表面に塗布し、前記した浸炭熱処理を行うことで、ペーストに含有される炭素成分源粉末からの炭素が焼成体表面に拡散し、炭素濃化層が形成される。なお、上記のようなペーストを塗布する代わりに、炭素成分源粉末を静

電粉体塗装法等により一次焼成体表面に直接堆積させる方法もある。また、炭素成分源物質の形態は粉末状のものに限られないことはいうまでもなく、例えばカーボンファイバー等の炭素成分源繊維により一次焼成体を覆ってもよい。

【0037】上記のような炭素濃化層の色調（すなわち、炭素含有量）と厚みとは、焼結体表面を覆う炭素成分源の量と、浸炭熱処理の温度、時間及び圧力、さらには浸炭熱処理する焼結体の密度によっても影響を受ける。いずれにせよ重要な点は、炭素濃化層の表面をラマン分光分析したときに、得られるラマン散乱スペクトルのプロファイルにおいて、 $206 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピーク（ β -窒化珪素系ピーク）の強度をX1、 $1584 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピーク（グラファイト系ピーク）の強度をX2として、 $X2/X1$ で表されるピーク比が0.001～0.5となるような、炭素濃化層中の炭素含有量がごく微量となる処理条件選定することである。また、最終的な炭素濃化層の外観明度VSは3.0～9.0の範囲内のものとなる。

【0038】ここで、一次焼成体の密度は97%より小さく抑えておくことが望ましい。これは、二次焼成後の焼結体の表層部に含まれる炭素量が多くなり、例えば明度VSが3.0以上をクリアできなくなる場合があるためである。また、炭素成分源粉末の塗布量は、炭素単体重量換算にて、一次焼成後の焼結体単位表面積あたりに $50 \sim 800 \text{ g/m}^2$ とすることが好ましい。炭素成分源粉末の塗布量が炭素単体重量換算にて 50 g/m^2 未満になると、焼結体表面の色ムラが生じ欠陥の判別が困難となるとともに、焼結体中のポアが大きくなり、かつ多くなる傾向がある。また、炭素成分源粉末の塗布量が炭素単体重量換算にて 800 g/m^2 以上になると、炭素濃化層中の炭素量が多くなりすぎ、例えば明度VS3.0以上を確保できなくなる場合がある。これらの条件を採用しつつ、前述の条件にて二次焼成を行うことで、二次焼成後の焼結体の表面に所期の明度の炭素濃化層を形成することができる。

【0039】なお、ベアリングボール等の場合は、焼結後に真球度等を向上させるために表面を精密鏡面研磨することとなる。この研磨は、炭素濃化層を残留させる形で行う場合と、内部の層が研磨面に現われるように炭素濃化層を除去する場合との2通りがありえる。

【0040】前者においては、部材表面の外観色調調整の役割を主として炭素濃化層が担うこととなる。この場合、炭素濃化層の厚みも研磨とともに減ずることとなるので、研磨代を考慮して研磨前の段階にて形成すべき炭素濃化層の厚みを十分に確保しておく必要がある。ただし、炭素濃化層の厚みを極度に厚くすることは、浸炭熱処理の大幅な長大化を招くことになるので、例えば1mm以下に留めることが望ましい。なお、炭素濃化層の厚さは、焼結体の断面を拡大し、その厚さ方向の明度変化

から特定することが可能であるが、厳密な厚さ特定が必要となる場合は、最表層部の明度をV0としたときに、その明度V0が60%まで減少する深さ位置をもって炭素濃化層の境界位置と定める。

【0041】一方、後者においては、研磨により部材表面に現われる内部の層が部材表面の外観色調調整の役割を担うこととなる。この態様においては、炭素濃化層の役割は以下ようになる。すなわち、上記のように炭素濃化層と内部の層との境界を定めるとき、炭素濃化層の明度がより小さくなるように浸炭処理を進めると、該炭素濃化層側からの浸炭の進行により、内部の層の浸炭濃度を均質化させることができる。そして、これを研磨により表面に出すことによって、より色むらの少ない安定した色調を得ることが可能となる。この場合、その研磨後の表面においてラマン分光分析したときに、得られるラマン散乱スペクトルのプロファイルにおいて、前記のX2/X1で表されるピーク比が0.001~0.5とになっていることが望ましく、これにより外観明度VSを3.0~9.0の範囲内とすることができる。

【0042】図5に示すように、上記のようにして焼結後、表面を精密研磨したセラミックボール43を、金属あるいはセラミック製の内輪42及び外輪41の間に組み込めば、ボールベアリング40が得られる。ボールベアリング40の内輪42の内側に軸SHを固定すれば、軸SHは内輪42及びボール40を介して外輪41に対し相対的に回転摺動可能に保持される。また、本発明はボールベアリングに限らず、他の摺動部品、例えば図6に示すようにセラミックタペット50等に適用することも可能である。図6では、本発明の窒化珪素質焼結部材として構成されたセラミック板53を、金属製の本体部51の端面にろう材層52介して接合した構造を有している。セラミック板53の接合面と反対側に摺動面53aが形成されており、その表面をラマン分光分析したときに、前記したX2/X1で表されるピーク比が0.001~0.5とされる。

【0043】

【実験例】本発明の効果を確認するために、以下の実験を行った。原料粉末として、平均粒径0.7 μ mの窒化珪素粉末（窒化珪素純度99.1重量%）を94重量%と、平均粒径1.5 μ mのY₂O₃粉末3重量%、平均粒径1 μ mのAl₂O₃粉末3重量%を配合し、水を用いてボールミルによる混合・粉砕を30時間行い、図1に示す装置を用いて乾燥させることにより素地粉末を得た。次いで、素地粉末を図4に示す転動造粒法にて成型し、球状の成形体Gを製作した。なお、造粒容器32の回転数は、球の大きさによって5~30rpmの範囲で変化させた。また、成形体は各条件毎に100個ずつ作

成したが、その数量の1割（10個）のものに、200 μ m程度のステンレス片および500 μ m程度の樹脂製ビーズを埋め込み、故意的に異物を導入した。

【0044】得られた成形体を、窒素ガス1気圧の下、1700℃で一次焼成した後、アルキメデス法により密度を測定した。次いで、カーボン粉末（製品名：EG-120（東洋炭素（株）製））700gに、エチルアルコール900mlを配合・混練したペーストを用いて、各種の塗布量となるように一次焼成後の焼結体表面にコーティングし、これをカーボン質の鞘に収納して、窒素ガス75気圧の下、1750℃で二次焼成した。得られた焼結体は、再びアルキメデス法により、密度を測定したところ、全て99%以上となっていた。

【0045】次に、焼結体の表面を鏡面研磨し、ポア観察を顕微鏡および走査型電子顕微鏡（SEM）にて行い、1mm²当たりの最大ポアの径を10カ所測定した。最大ポアが3 μ m以上の場合に不可（×）、それ以下の場合に可（○）とした。他方、研磨後の焼結体表面を、ラマン分光分析器（フランスISA社製、Labram、Arレーザー（波長：514.5nm）、スポット径10 μ m）を用いてラマン散乱スペクトル測定を行い、 $206 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ のピーク強度（ β -窒化珪素系ピーク強度）X1と、 $1584 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ のピーク強度（グラファイト系ピーク強度）X2との比（X2/X1）を求めた。

【0046】なお、図7（a）は、試料番号5のもののラマン散乱スペクトルのプロファイルを示し、（b）は $206 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ のピーク（ β -窒化珪素系ピーク）付近を、（c）は $1584 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ のピーク（グラファイト系ピーク）付近を、それぞれ拡大して示すものである。なお、ピーク高さ、得られたスペクトルプロファイルはデジタルローパスフィルタ処理により波長300 cm^{-1} 以下の成分をカットしてバックグラウンド曲線を生成し、そのバックグラウンド曲線からの突出高さにて求めている。

【0047】また、各焼結体の研磨面の色調を、JIS-Z8721に準拠して作成された標準色票との目視比較により、色相、明度及び彩度を測定した。また、各焼結体の研磨面を、10倍から200倍の実体顕微鏡及び金属顕微鏡にて観察を行い、故意的に導入した異物が正確に確認できた割合（10個全てが確認できれば100%である）を求めた。また、ポアについては、全数量中にてポアが目視確認できたものの割合を求めた。以上の結果を表1に示す。

【0048】

【表1】

		1次焼結体の平均球形 (μm)	1次焼結体の相対密度 (%)	1次焼結体の表面積当たりのカーボン量 (g/m ²)	ポアの評価	グラファイト/Si ₃ N ₄ ラマン強度比 (X ₂ /X ₁)	色相	明度 V _s	彩度 C _s	欠陥が正確に確認できた割合 (%)	
										金属異物	ポア
実施例	1*	2.6	93.9	0	×	0	無彩色	9.5	無彩色	100	50
	2*	2.6	93.9	28	×	0	無彩色	7.5	無彩色	100	95
	3	2.6	93.9	50	○	0.001	無彩色	7.5	無彩色	100	100
	4	2.6	93.9	195	○	0.018	無彩色	6.5	無彩色	100	100
	5	2.6	93.9	391	○	0.075	無彩色	6.0	無彩色	100	100
	6	2.6	93.9	700	○	0.173	無彩色	4.5	無彩色	100	100
	7*	2.6	93.9	825	○	0.575	無彩色	2.5	無彩色	50	100
	8	2.6	72.6	700	×	0.006	無彩色	7.0	無彩色	100	100
	9	2.6	78.0	700	○	0.024	無彩色	7.0	無彩色	100	100
	10	2.6	97.0	700	○	0.345	無彩色	4.0	無彩色	100	100
	11*	2.6	97.6	700	○	0.563	無彩色	2.5	無彩色	70	100
	12	3.3	92.9	248	○	0.024	無彩色	6.5	無彩色	100	100
	13*	3.3	92.9	886	○	0.624	無彩色	2.5	無彩色	70	100
	14	11.1	92.1	358	○	0.064	無彩色	6.0	無彩色	100	100
	15*	11.1	92.1	835	○	0.579	無彩色	2.5	無彩色	60	100

*は本発明の範囲外であることを示す。
また、無彩色は彩度C_sが1.0未満であることを示す。

【0049】このように、ラマン強度比X₂/X₁が0.001~0.5の範囲にて、焼結体の研磨面の明度V_sが3.0~9.0となり、異物あるいはポアの検出も正確に行うことができていることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【図1】原料粉末の製造装置の一例を概念的に示す縦断面図。

【図2】図1の装置の作用説明図

【図3】図2に続く作用説明図。

【図4】転動造粒装置の斜視図及び作用説明図。

【図5】本発明のセラミックボールを用いたボールベアリングの模式図。

*【図6】本発明の窒化珪素質焼結体として構成されたセラミック板を用いたタペットの一例を示す正面図。

【図7】実験例の試料番号5のラマン散乱スペクトルのプロファイル。

【図8】プレスによる球状成形体の製造方法の例を示す工程説明図。

【符号の説明】

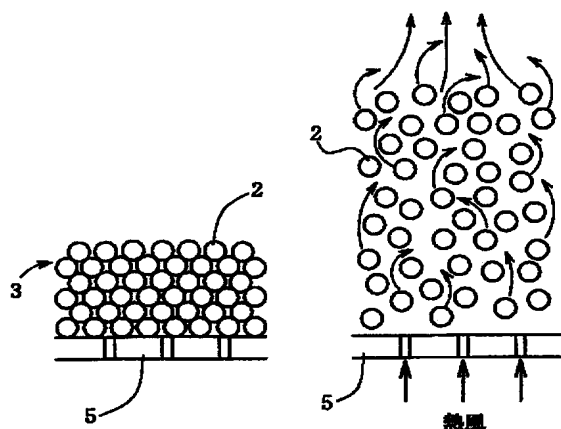
40 ボールベアリング

43 セラミックボール（窒化珪素質焼結部材）

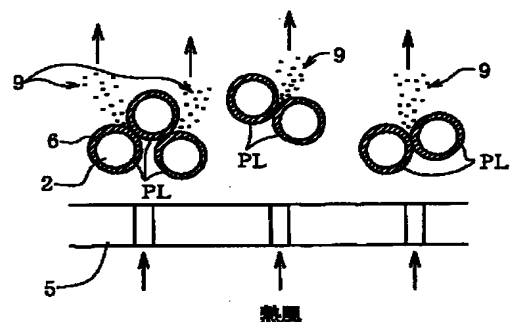
50 タペット

53 セラミック板（窒化珪素質焼結部材）

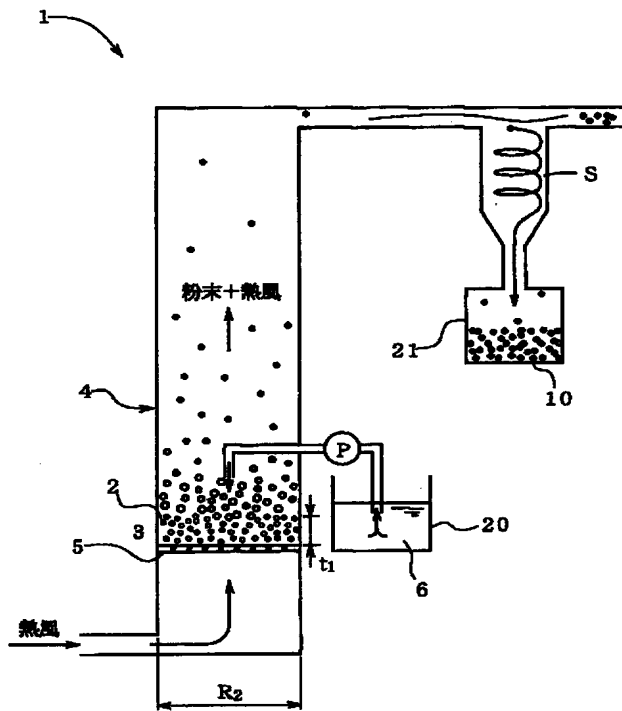
【図2】



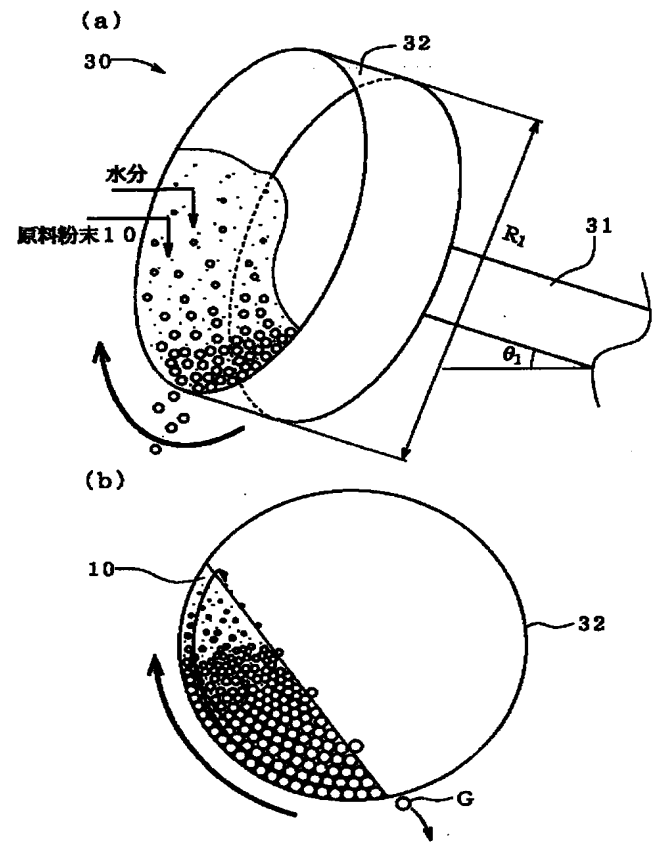
【図3】



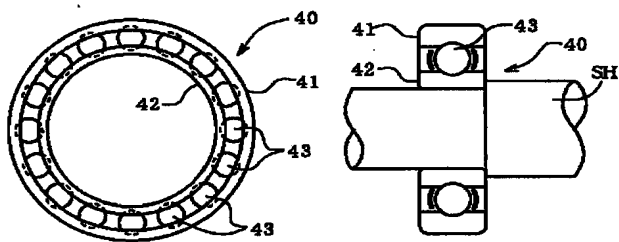
【図1】



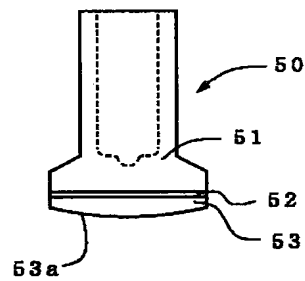
【図4】



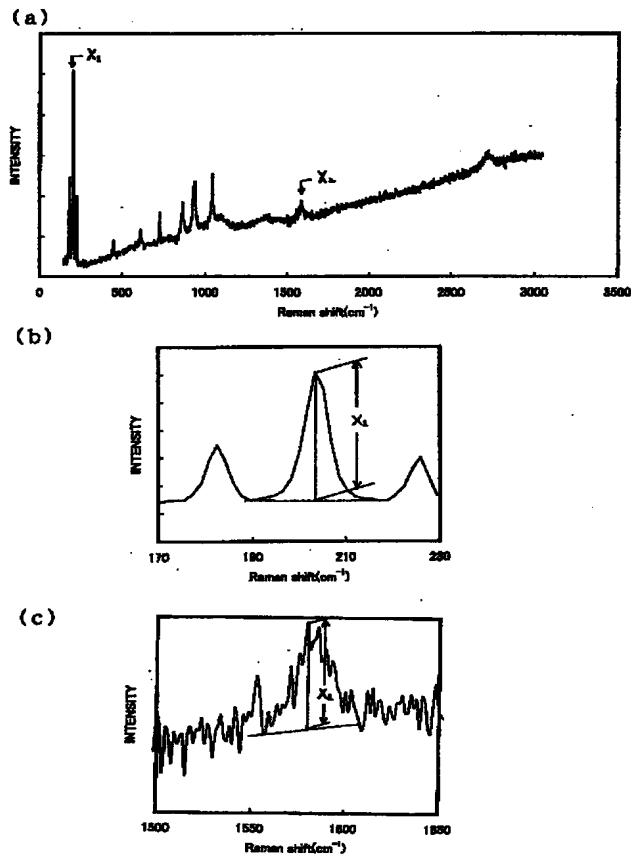
【図5】



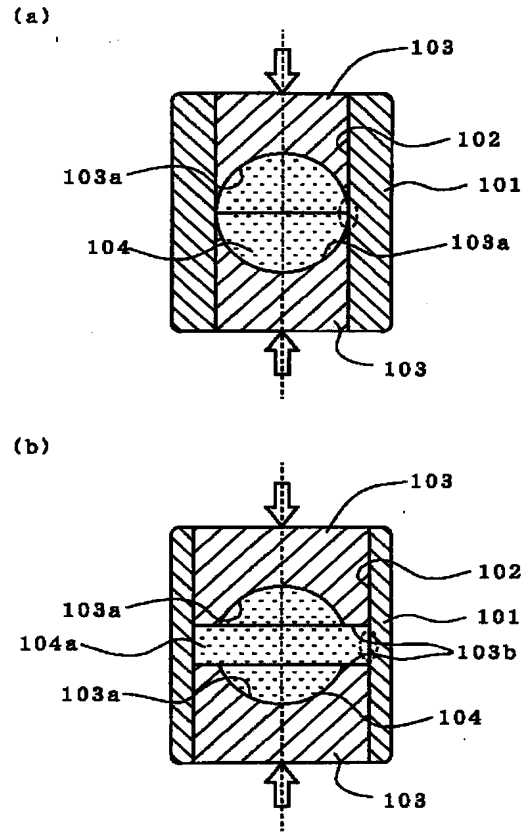
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 浦島 和浩
愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号 日
本特殊陶業株式会社内

(72)発明者 飯尾 聡
愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号 日
本特殊陶業株式会社内
Fターム(参考) 4G001 BA32 BA60 BB32 BB60 BC52
BC54 BC55 BC57 BC73 BC77
BD12 BD31 BE33 BE35 BE39